BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



MUELLER Q75326 GAS CHROMATOGRAPH Filed: June 23, 2003 SUGHRUE MION 202-293-7060 1 of 1

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 64 138.5

Anmeldetag:

21. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber:

Siemens Aktiengesellschaft,

München/DE

Bezeichnung:

Chromatograph

IPC:

G 01 N 30/62

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Mai 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

auli

Wehner

Beschreibung

Chromatograph

Die Erfindung betrifft einen Chromatographen mit einer Trenneinrichtung, die Stoffe eines ihr dosiert zugeführten und sie
durchlaufenden Stoffgemischs trennt, mit einer der Trenneinrichtung nachgeordneten Detektoreinrichtung, die in Abhängigkeit von den ankommenden getrennten Stoffen Detektorsignale erzeugt, und mit einer an der Detektoreinrichtung
angeschlossenen Auswerteeinrichtung, die als Ergebnis eine
quantitative Bestimmung vorgegebener Stoffe in Abhängigkeit
von den Detektorsignalen liefert.

Ein Nachteil der Chromatographie, insbesondere der Prozesschromatographie, ist die Zeit, die zur Trennung der Stoffe in
dem zu analysierenden Stoffgemisch notwendig ist. Die Trennzeit lässt sich zwar durch den Einsatz von Hochleistungstrennsäulen oder durch vorgegebene Temperaturverläufe bei der
Trennung verkürzen, jedoch können nicht die Analysengeschwindigkeiten von quasikontinuierlichen Verfahren, wie z. B.
Spektrometrie, erreicht werden. Bei der Prozesssteuerung oder
-regelung müssen jedoch schnelle Prozessveränderungen rasch
erkannt werden, um sie ausregeln zu können.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Chromatographen anzugeben, der vergleichsweise schnelle Analysenergebnisse liefern kann.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass bei dem Chromatographen der eingangs angegebenen Art im Verlauf der Trenneinrichtung eine weitere Detektoreinrichtung angeordnet ist, die in Abhängigkeit von den bis dahin unvollständig getrennten Stoffen weitere Detektorsignale erzeugt,
und dass an der weiteren Detektoreinrichtung eine Recheneinrichtung angeschlossen ist, die als weiteres Ergebnis eine
quantitative Bestimmung zumindest eines Teils der vorgegebe-

15

nen Stoffe in Abhängigkeit von den weiteren Detektorsignalen liefert.

Das von der Recheneinrichtung gelieferte weitere Ergebnis, welches auf einer unvollständigen Trennung der Stoffe beruht, ist zwar ungenauer als das von der Auswerteeinrichtung nach vollständiger Trennung der Stoffe gelieferte Ergebnis, liegt andererseits aber wesentlich früher vor. Trotz der unvollständigen Trennung der Stoffe im Bereich der Anordnung der weiteren Detektoreinrichtung lassen sich einzelne Stoffe im Rahmen einer gewissen Ungenauigkeit bereits quantitativ bestimmen, weil bei der Chromatographie die zu analysierenden Stoffe und damit die von der weiteren Detektoreinrichtung zu erwartenden weiteren Detektorsignale (Lage und Form der Peaks) an sich bekannt sind. In jedem Fall ist es möglich, für einzelne Stoffe frühzeitig wesentliche Veränderungen bezüglich ihres Anteils in dem zu analysierenden Stoffgemisch zu erkennen.

20 In vorteilhafter Weise kann daher von der Auswerteeinrichtung und der Recheneinrichtung eine Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung gesteuert werden, die zur Prozesssteuerung und/oder -regelung bei vergleichsweise großen Änderungsgeschwindigkeiten des weiteren Ergebnisses der Recheneinrichtung zumindest überwiegend das weitere Ergebnis und im Übrigen das Ergebnis der Auswerteeinrichtung heranzieht. Solange der zu steuernde oder zu regelnde Prozess stabil verläuft, werden in der Zusammensetzung der zu analysierenden Stoffgemische nur geringe bzw. langsame Änderungen stattfinden. 30 Die Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung führt dann anhand der von der Auswerteeinrichtung nach vollständiger Trennung der Stoffe gelieferten genauen Ergebnisse Feinkorrekturen im Prozessablauf durch, um das bestmögliche Prozessresultat beispielsweise bezüglich Qualität oder Aus-35 beute zu erzielen. Wenn dagegen der Prozess instabil verläuft, d. h. wenn sich die Zusammensetzung des Stoffgemischs schnell und signifikant ändert, ist es erforderlich, dass die

10

15

20

30

Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung möglichst schnell regelnd oder steuernd in den Prozess eingreift, wobei die Geschwindigkeit, mit der in den Prozess eingegriffen wird, wichtiger ist als die Genauigkeit. Aus diesem Grund werden für kurzfristige Steuer- oder Regeleingriffe in den Prozess die von der Recheneinrichtung gelieferten ungenaueren aber schnellen weiteren Ergebnisse herangezogen.

Um die Genauigkeit der von der Recheneinrichtung gelieferten weiteren Ergebnisse zu erhöhen, ist in vorteilhafter Weise vorgesehen, dass die Recheneinrichtung einen Rechenalgorithmus mit veränderbaren Parametern zur quantitativen Bestimmung der vorgegebenen Stoffe bzw. eines Teils davon enthält, dass eine Speichereinrichtung zur Speicherung des von der Recheneinrichtung gelieferten weiteren Ergebnisses vorhanden ist, dass eine Vergleichseinrichtung vorhanden ist, die das Ergebnis der Auswerteeinrichtung und das gespeicherte weitere Ergebnis der Recheneinrichtung vergleicht, und dass die Recheneinrichtung einen Korrekturalgorithmus enthält, der die Parameter des Rechenalgorithmus in Abhängigkeit von der Abweichung zwischen dem Ergebnis der Auswerteeinrichtung und dem gespeicherten weiteren Ergebnis der Recheneinrichtung im Sinne einer Verringerung dieser Abweichung verändert. Auf diese Weise wird der Rechenalgorithmus ständig optimiert, so dass je nach Anwendungsfall oder Lernvermögen des Rechenalgorithmus das von der Recheneinrichtung frühzeitig gelieferte weitere Ergebnis eine sehr hohe Genauigkeit aufweisen kann. Die Optimierung des Rechenalgorithmus gestaltet sich insoweit vergleichsweise einfach, als, wie bereits oben erwähnt, die zu analysierenden Stoffgemische und damit die von der weiteren Detektoreinrichtung zu erwartenden Detektorsignale an sich bekannt sind.

Als weitere Detektoreinrichtung kommen nur Detektoren in35 frage, die das Stoffgemisch nicht zerstören, also beispielsweise ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ein geeigneter optischer Detektor oder ein mit akustischen Oberflächenwellen

10

15

20

7

arbeitender Detektor. Um die Trennleistung der Trenneinrichtung nicht zu beeinträchtigen, ist dabei der von dem Stoffgemisch durchströmte Messpfad der weiteren Detektoreinrichtung vorzugsweise in der Weise ausgebildet, dass seine Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung entsprechen. Dadurch wird verhindert, dass der möglichst kurze und scharf begrenzte Dosierpfropf, in dessen Form das Stoffgemisch in die Trenneinrichtung eingeleitet wird, an der Stelle der weiteren Detektoreinrichtung gestört wird.

Entsprechend einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Chromatographen besteht die weitere Detektoreinrichtung aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit in einer Brückenschaltung angeordneten Heizwiderständen, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände in dem Messpfad angeordnet sind; die beiden anderen Heizwiderstände liegen dann in einem Referenzpfad. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor kann in vorteilhafter Weise alternierend als die Detektoreinrichtung und als die weitere Detektoreinrichtung arbeiten, wobei dann die beiden anderen Heizwiderstände in einem von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad der der Trenneinrichtung nachgeordneten Detektoreinrichtung angeordnet sind. Der Messpfad jeder der beiden Detektoreinrichtungen bildet dabei zugleich den Referenzpfad der jeweils anderen Detektoreinrichtung. Da nämlich der Dosierpfropf mit dem zu analysierenden Stoffgemisch zuerst die weitere Detektoreinrichtung passiert und erst später die Detektoreinrichtung erreicht, also niemals beide Detektoreinrichtungen gleichzeitig durchströmt, kann immer einer der beiden Messpfade der Detektoreinrichtung und der weiteren Detektoreinrichtung, der gerade nicht von dem Stoffgemisch durchströmt wird, als Referenzpfad dienen.

30

20

30

35

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird im Folgenden auf die Figuren der Zeichnung Bezug genommen; im Einzelnen zeigen:

- 5 Figur 1 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Chromatographen,
 - Figur 2 ein Beispiel für die von der Detektoreinrichtung und der weiteren Detektoreinrichtung gelieferten Detektorsignale und weiteren Detektorsignale und
- 10 Figur 3 ein Ausführungsbeispiel für die Detektoreinrichtung und die weitere Detektoreinrichtung.

Figur 1 zeigt einen Chromatographen 1, hier insbesondere einen Gaschromatographen, zur Analyse eines Stoffgemischs 2, das über eine Leitung 3 aus einem technischen Prozess 4 entnommen wird. Das Stoffgemisch 2 wird dazu in einer Aufbereitungs- und Dosiereinrichtung 5 für die chromatographische Analyse aufbereitet, beispielsweise verdampft, und einer Trenneinrichtung 6 dosiert zugeführt. Die Dosierung erfolgt in der Weise, dass aus dem Stoffgemisch ein möglichst kurzer und scharf begrenzter Dosierpfropf 7 ausgeblendet wird, so wie dies in Figur 2 verdeutlicht ist. Die Trenneinrichtung 6 ist dazu ausgebildet, die in dem dosierten Stoffgemisch 2 enthaltenen Stoffe beim Durchströmen der Trenneinrichtung 6 zu trennen, so dass die einzelnen Stoffe zeitlich nacheinander an eine Detektoreinrichtung 8 am Ende der Trenneinrichtung 6 gelangen und dort detektiert werden. Bei dem gezeigten Ausführungsbeispiel besteht die Detektoreinrichtung 8 aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der, wie Figur 2 zeigt, für jeden detektierten Stoff ein typisches Detektorsignal 9 in Form eines Peaks erzeugt, dessen Höhe und Flächeninhalt von der Stoffmenge und der Wärmeleitfähigkeit des detektierten Stoffes abhängig ist. In einer der Detektoreinrichtung 8 nachgeordneten Auswerteeinrichtung 10 erfolgt auf der Grundlage der Detektorsignale 9 eine quantitative Bestimmung ausgewählter Stoffe des zu analysierenden Stoffgemischs 2. Das dabei erhaltene Ergebnis 11, also die Mengen bzw. Konzentrationen der ausgewählten Stoffe, wird einer Prozesssteuerund/oder -regeleinrichtung 12 zugeführt, die in Abhängigkeit von dem Ergebnis 11 steuernd bzw. regelnd in den Prozess 4 eingreift.

5

10

15

20

25

30

Aufgrund der für die vollständige Trennung der zu analysierenden Stoffe des Stoffgemischs 2 erforderlichen Trennzeit t1 (Figur 2) liegen die Ergebnisse 11 gegenüber der Entnahme des Stoffgemischs 2 aus dem Prozess 4 stark verzögert vor, so dass sie im Wesentlichen nur für eine langfristige Prozesssteuerung oder -regelung geeignet sind, beispielsweise zur Ausführung von Feinkorrekturen an dem stabil verlaufenden Prozess 4, um beispielsweise eine bestmögliche Qualität oder Ausbeute von in dem Prozess 4 herzustellenden Produkten zu erreichen. Wenn dagegen der Prozess 4 instabil verläuft, sind in der Regel sehr kurzfristige Eingriffe in den Prozess 4 erforderlich, um dem instabilen Prozessverlauf entgegenzusteuern, wobei zumeist die Geschwindigkeit, mit der der Eingriff erfolgt, wichtiger ist als dessen Genauigkeit. Um solche schnellen Prozesseingriffe zu ermöglichen, ist im Verlauf der Trenneinrichtung 6 eine weitere Detektoreinrichtung 13 angeordnet, die die Stoffe des Stoffgemischs 2 nur unvollständig getrennt, aber dafür in relativ kurzer Zeit t2 (Figur 2) nach der Entnahme des Stoffgemischs 2 aus dem Prozess 4 detektiert. Wie unten noch näher erläutert wird, ist die Detektoreinrichtung 13 derart ausgebildet und angeordnet, dass sie die Trennleistung der Trenneinrichtung 6 nicht beeinträchtigt. Bei dem gezeigten Ausführungsbeispiel besteht die Trenneinrichtung 6 aus zwei Trennsäulenabschnitten 14 und 15, zwischen die die weitere Detektoreinrichtung 13 "inline" geschaltet ist, wobei der von dem Stoffgemisch 2 durchströmte Messpfad der weiteren Detektoreinrichtung 13 zumindest annähernd dieselben inneren Querschnittsabmessungen aufweist wie die Trennsäulenabschnitte 14 und 15.

35

Wie Figur 2 zeigt, überlappen sich die von der weiteren Detektoreinrichtung 13 gelieferten Detektorsignale 16 (Peaks)

10

15

20

25

30

aufgrund der unvollständigen Trennung der Stoffe zu einem Summensignal 17. Da jedoch die in dem zu analysierenden Stoffgemisch 2 enthaltenen Stoffe und damit die Peakform der einzelnen zu erwartenden Detektorsignale 16 bekannt sind, ist es möglich, anhand des Summensignals 17 einzelne Stoffe zumindest grob quantitativ zu bestimmen. Dies erfolgt in einer Recheneinrichtung 18 mittels eines Rechenalgorithmus 19, wobei das dabei erhaltene weitere Ergebnis 20 der Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung 12 zugeführt wird. Solange der Prozess 4 stabil verläuft, wird sich die Zusammensetzung des Stoffgemischs 2 nicht bzw. nur langsam und wenig ändern. Schnelle signifikante Veränderungen des Stoffgemischs weisen dagegen auf einen instabilen Prozessverlauf hin. Solche schnellen Veränderungen in der Zusammensetzung des Stoffgemischs 2 werden von der weiteren Detektoreinrichtung 13 und dem nachgeordneten Rechenalgorithmus 19 mit hinreichender Genauigkeit erkannt. Zur schnellen Ausregelung instabiler Prozessverläufe zieht daher die Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung 12 ausschließlich oder zumindest überwiegend das von der Recheneinrichtung 18 gelieferte weitere Ergebnis 20 heran.

Um den Rechenalgorithmus 19 laufend zu optimieren, wird das von ihr gelieferte weitere Ergebnis 20 in einer Speicher-einrichtung 21 so lange zwischengespeichert, bis das von der Auswerteeinrichtung 10 gelieferte Ergebnis 11 vorliegt. Beide Ergebnisse 11 und 20 werden in einer Vergleichseinrichtung 22 miteinander verglichen, wobei Abweichungen 23 zwischen den beiden Ergebnissen 11 und 20 einem Korrekturalgorithmus 24 zugeführt werden, der Parameter des Rechenalgorithmus 19 im Sinne einer Verringerung dieser Abweichung 23, d. h. des Rechenfehlers, verändert. Ein Beispiel für den Korrekturalgorithmus 24 ist das so genannte Gradientenabstiegsverfahren.

35

Figur 3 zeigt einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor 25, der abwechselnd als die Detektoreinrichtung 8 und als die weitere

15

20

30

35

Detektoreinrichtung 13 arbeitet. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor 25 weist vier drahtförmige Heizwiderstände 26, 27, 28 und 29 auf, die in einer Brückenschaltung 30 angeordnet sind, wobei die Brückenschaltung 30 an zwei einander gegenüberliegenden Schaltungspunkten 31 aus einer Detektorschaltung 32 mit einem Strom gespeist wird und die zwischen den beiden anderen gegenüberliegenden Schaltungspunkten 33 auftretende Spannung von der Detektorschaltung 32 zur Erzeugung der Detektorsignale 9 erfasst wird. Die in der Brückenschaltung 30 einander diagonal gegenüberliegenden Heizwiderstände 28 und 29 sind am Ende des Trennsäulenabschnitts 15 in einem Messpfad 34 der Detektoreinrichtung 8 angeordnet, während die beiden übrigen Heizwiderstände 26 und 27 in einem zwischen die beiden Trennsäulenabschnitte 14 und 15 geschalteten weiteren Messpfad 35 der weiteren Detektoreinrichtung 13 angeordnet sind. Die Messpfade 34 und 35, insbesondere aber der Messpfad 35, sind derart ausgebildet, dass ihre inneren Querschnittsabmessungen denen der Trennsäulenabschnitte 14 und 15 entsprechen, so dass die Trennleistung der Trenneinrichtung 6 durch das Zwischenschalten der weiteren Detektoreinrichtung 13 nicht beeinträchtigt wird. Ein Dosierpfropf, der mittels eines Trägergases von der Aufbereitungsund Dosiereinrichtung 5 (Figur 1) kommend in die Trenneinrichtung 6 eingeleitet wird, gelangt zunächst in den Messpfad 35 der weiteren Detektoreinrichtung 13, während der Messpfad 34 der Detektoreinrichtung 8 von dem Trägergas durchströmt wird. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor 25 arbeitet dann als die weitere Detektoreinrichtung 13, wobei der Messpfad 34 der Detektoreinrichtung 8 als Referenzpfad dient. Wenn der Dosierpfropf schließlich in den Messpfad 34 der Detektoreinrichtung 8 gelangt, arbeitet der Wärmeleitfähigkeitsdetektor 25 als die Detektoreinrichtung 8, wobei der von dem Trägergas durchströmte Messpfad 35 der weiteren Detektoreinrichtung 13 als Referenzpfad für die Detektoreinrichtung 8 dient. Die Heizwiderstände 26, 27, 28 und 29 und die Innenwände der Messpfade 34 und 35 bestehen aus Materialien, die sich gegenüber dem zu analysierenden Stoffgemisch bzw. dem

Trägergas inert verhalten, also beispielsweise aus Gold bzw. Siliziumdioxid (Quarz), so dass eine Veränderung des Stoffgemischs aufgrund chemischer Reaktionen ausgeschlossen ist.

35

Patentansprüche

- 1. Chromatograph mit einer Trenneinrichtung (6), die Stoffe eines ihr dosiert zugeführten und sie durchlaufenden Stoffgemischs (2) trennt, mit einer der Trenneinrichtung (6) nach-5 geordneten Detektoreinrichtung (8), die in Abhängigkeit von den ankommenden getrennten Stoffen Detektorsignale (9) erzeugt, und mit einer an der Detektoreinrichtung (8) angeschlossenen Auswerteeinrichtung (10), die als Ergebnis (11) 10 eine quantitative Bestimmung vorgegebener Stoffe in Abhängigkeit von den Detektorsignalen (9) liefert, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Trenneinrichtung (6) eine weitere Detektoreinrichtung (13) angeordnet ist, die in Abhängigkeit von den bis dahin unvollständig getrennten Stof-15 fen weitere Detektorsignale (16) erzeugt, und dass an der weiteren Detektoreinrichtung (13) eine Recheneinrichtung (18) angeschlossen ist, die als weiteres Ergebnis (20) eine quantitative Bestimmung zumindest eines Teils der vorgegebenen Stoffe in Abhängigkeit von den weiteren Detektorsignalen (16) 20 liefert.
 - 2. Chromatograph nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine von der Auswerteeinrichtung (10) und der Recheneinrichtung (18) gesteuerte Prozesssteuer- und/oder -regeleinrichtung (12), die zur Prozesssteuerung und/oder -regelung bei vergleichsweise großen Änderungsgeschwindigkeiten des weiteren Ergebnisses (20) der Recheneinrichtung (18) zumindest überwiegend das weitere Ergebnis (20) und im Übrigen das Ergebnis (11) der Auswerteeinrichtung (10) heranzieht.
 - 3. Chromatograph nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-zeichnet, dass die Recheneinrichtung (18) einen Rechenalgorithmus (19) mit veränderbaren Parametern zur quantitativen Bestimmung der vorgegebenen Stoffe bzw. eines Teils davon enthält, dass eine Speichereinrichtung (21) zur Speicherung des von der Recheneinrichtung (18) gelieferten weiteren Ergebnisses (20) vorhanden ist, dass eine Vergleichs-

einrichtung (22) vorhanden ist, die das Ergebnis (11) der Auswerteeinrichtung (10) und das gespeicherte weitere Ergebnis (20) der Recheneinrichtung (18) vergleicht, und dass die Recheneinrichtung (18) einen Korrekturalgorithmus (24) enthält, der die Parameter des Rechenalgorithmus (19) in Abhängigkeit von der Abweichung (23) zwischen dem Ergebnis (11) der Auswerteeinrichtung (10) und dem gespeicherten weiteren Ergebnis (20) der Recheneinrichtung (18) im Sinne einer Verringerung der Abweichung (23) verändert.

10

15

20

4. Chromatograph nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Detektoreinrichtung (13) einen von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad (35) aufweist, dessen Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung (6) entsprechen.

5. Chromatograph nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Detektoreinrichtung (13) ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (25) mit in einer Brückenschaltung
angeordneten Heizwiderständen (26, 27, 28, 29) ist, von denen
zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander
diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände (26, 27) in dem
Messpfad (35) angeordnet sind.

\$⁵

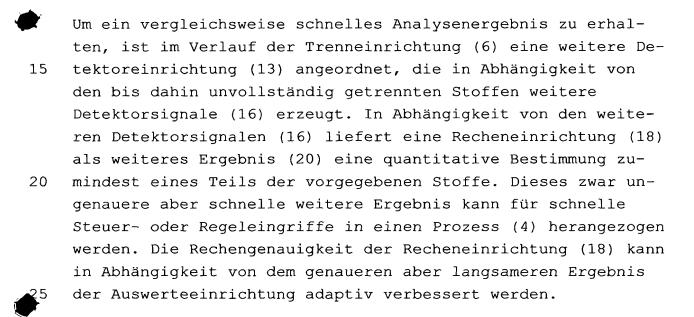
30

6. Chromatograph nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (25) alternierend
als die Detektoreinrichtung (8) und als die weitere Detektoreinrichtung (13) arbeitet, wobei die beiden anderen Heizwiderstände (28, 29) in einem von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad (34) der der Trenneinrichtung (6) nachgeordneten Detektoreinrichtung (8) angeordnet sind.

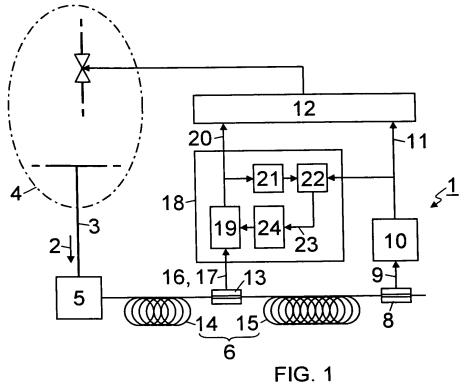
Zusammenfassung

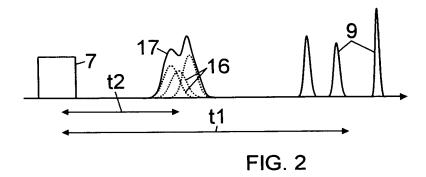
Chromatograph

5 Bei einem Chromatographen werden die Stoffe eines zu analysierenden Stoffgemischs in einer Trenneinrichtung getrennt
und in einer anschließenden Detektoreinrichtung detektiert,
wobei eine Auswerteeinrichtung als Ergebnis in Abhängigkeit
von den Detektorsignalen eine quantitative Bestimmung vorge10 gebener Stoffe in Abhängigkeit von den Detektorsignalen liefert.



Figur 1





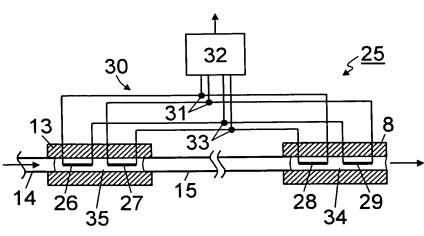


FIG. 3